

Carbohydrates et polysaccharides

1.1 Les monosaccharides

1.1.1 Aldoses et cétooses.

1.1.2 Les sucres : molécules chirales.

Formes anomères et représentation de Haworth.

La mutarotation.

1.2 Réactivité des sucres

1.2.1 Oxydation des sucres réducteurs.

Coupe oxydative par HIO_4 .

1.2.2 Réduction en polyols. Exemple du xylitol.

1.2.3 Ethérisation et estérification

1.2.4 Allongement de la chaîne par la synthèse de Kiliani-Fisher.

1.3 Disaccharides

1.3.1 Saccharose.

1.3.2 Maltose.

1.3.3 Cellobiose.

1.3.4 Lactose.

1.4 Polysaccharides naturels

1.4.1 La cellulose.

A. Structure.

B. Solubilité.

C. Purification de la cellulose et fibre textiles.

D. Dérivés de la cellulose.

1.4.2 L'amidon

A. Structure.

B. L'amylose.

C. L'amylopectine.

D. Dérivés de l'amidon

1.4.3 Le glycogène

1.4.4 Polysaccharides issus des algues : alginates, carraghénanes et agarose

1.4.5 Chitine et chitosane

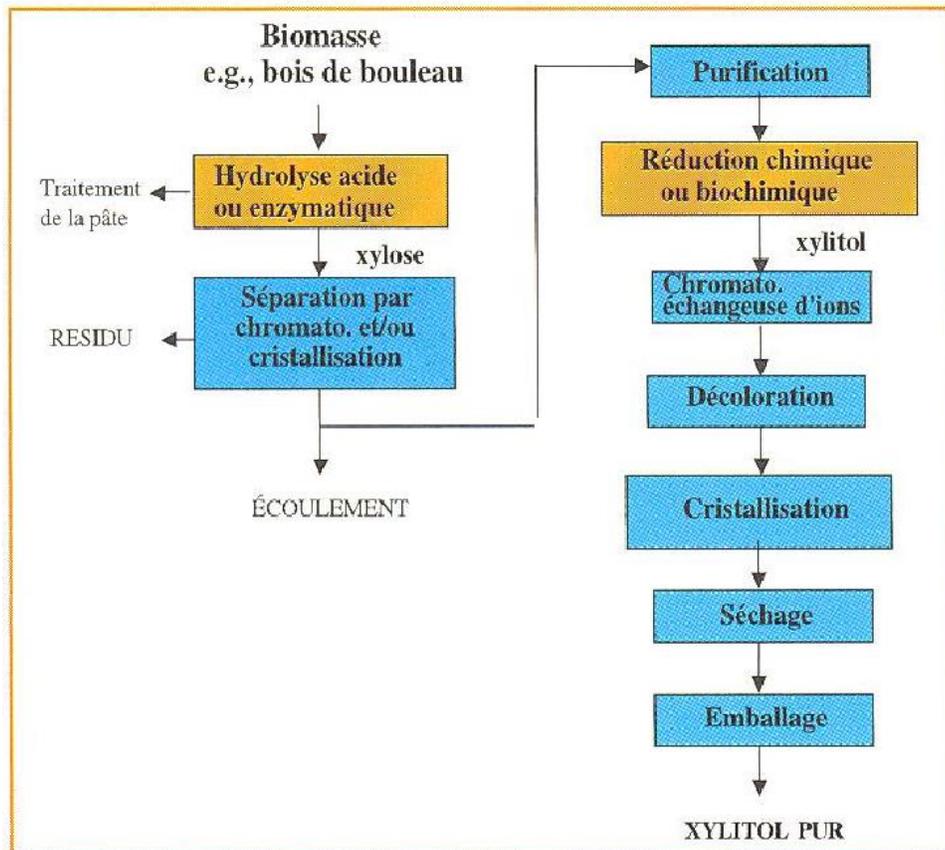
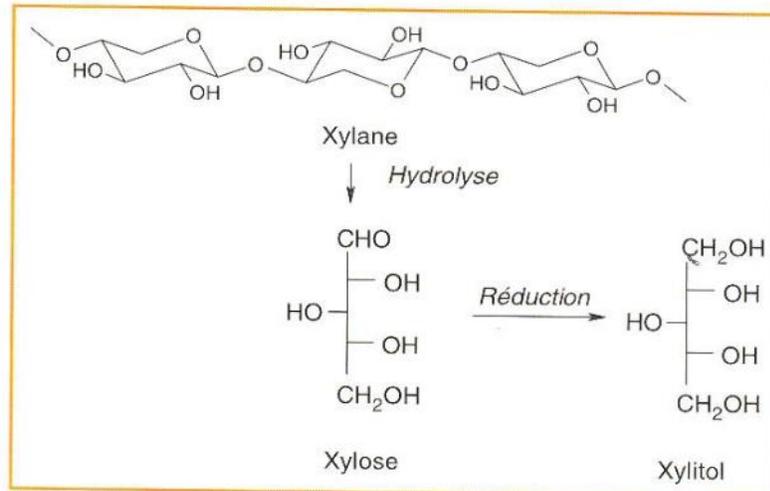
Le xylitol

Xylane : dans le bois et les végétaux, notamment le bouleau et le maïs

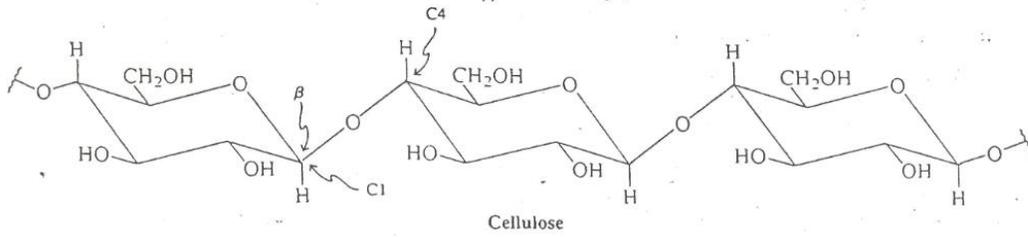
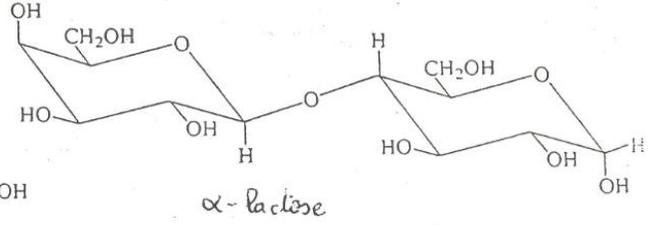
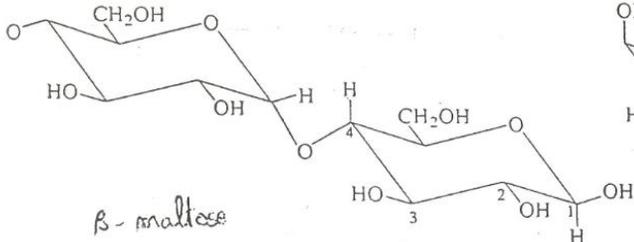
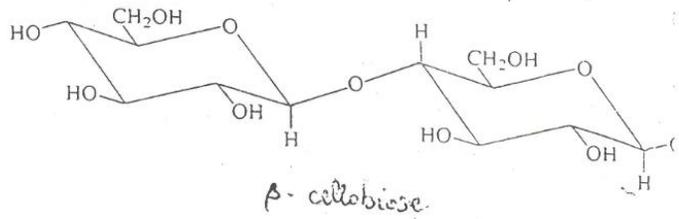
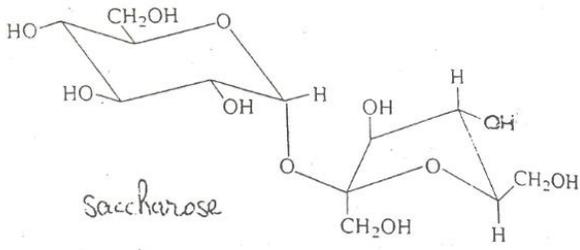
Xylitol : édulcorant, inhibe le développement des caries

=non métabolisé par les bactéries et n'abaisse pas le pH dans la bouche

Utilisation : chewing gum, dentifrice, friandise, aliments diététiques (diabète)



Structure des disaccharides



Ressources naturelles en fibres

Tableau II - Inventaire des principales fibres disponibles annuellement dans le monde à partir des plantes annuelles et des déchets agricoles.

Source	Milliers de tonnes de fibres sèches
Pailles (blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 145 000
Tiges (maïs, sorgho, coton, jute, kénaf, chanvre)	978 000
Bagasse de canne à sucre	75 000
Roseaux	30 000
Bambou	30 000
Fibres de coton	15 000
Papyrus	5 000
Périllibériennes (jute, kénaf, chanvre)	2 900
Linters de coton	1 000
Alfa	500
Feuilles (sisal, abaca, henequen)	480
Sabai (herbe à éléphant)	200
Total	2 283 080

Tableau IV - Composition typique de bois résineux et feuillus.

	Composition massique (%)		Rôle
	Résineux	Feuillus	
Cellulose	40-45	38-50	Renfort
Hémicellulose	7-15	19-26	Matrice
Lignine	26-34	23-30	Matrice
Extractibles	4	4	Lubrifiant
Cendres	< 1	< 1	-

Microstructure de la cellulose

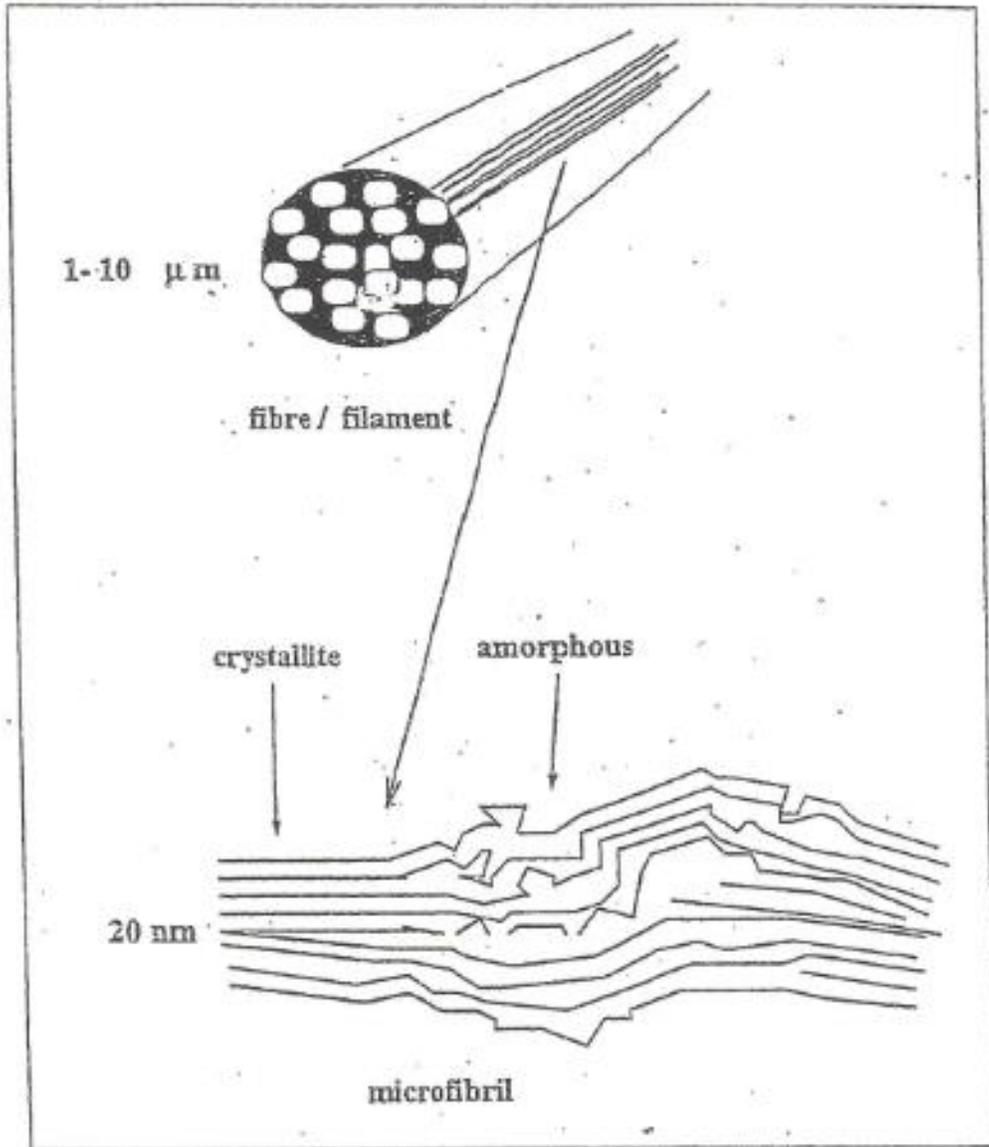
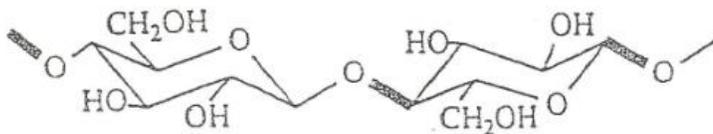


Figure 1. Morphology of cellulose fibres, showing that microfibrils are composed of crystalline and amorphous regions.



7 Cellulose, (1→4)-β-D-glucan
Adjacent glucoside units are
twisted through 180°

Structure chimique du bois (et des végétaux)

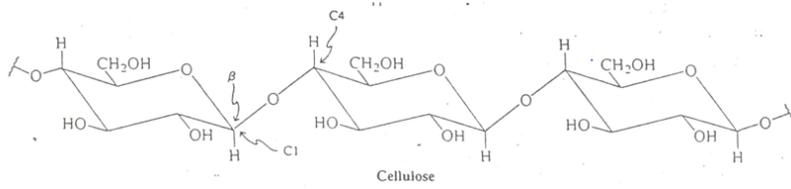


Figure 1 : la cellulose (renfort=armature en fer)

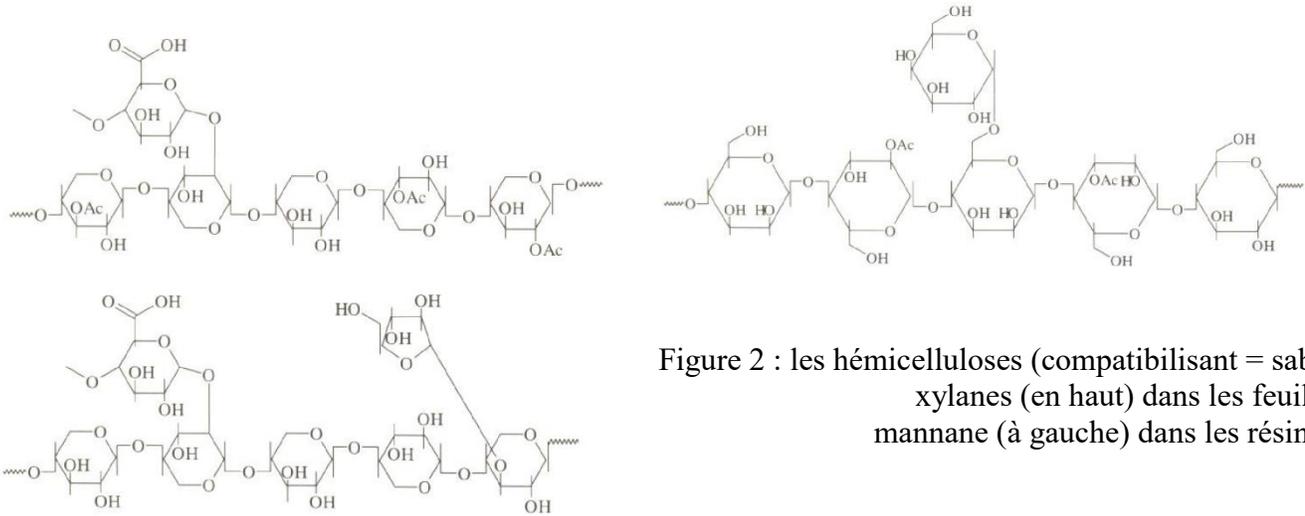


Figure 2 : les hémicelluloses (compatibilisant = sable).
xylanes (en haut) dans les feuillus,
mannane (à gauche) dans les résineux

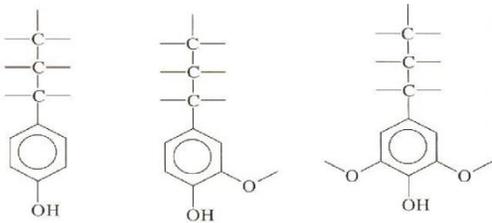


Figure 3 : la lignine (la matrice=le ciment). Base de phénol propane (C9). Utilisation comme charge dans les élastomères.

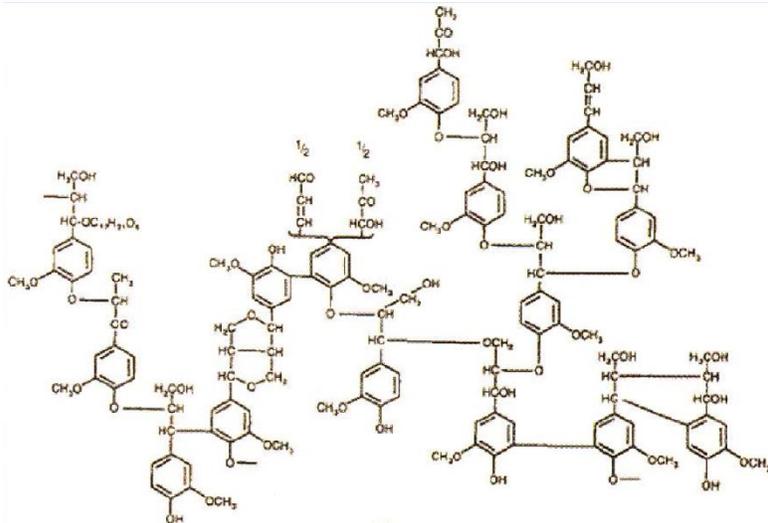
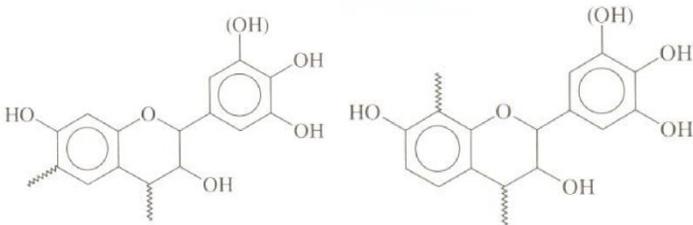


Figure 4 : les tannins = oligomères phénoliques naturels (flavonoïdes) Ecorces de pin (droite) et de mimosa (gauche). Adhésifs dans les résines, traitement des peaux animales.



Amidon

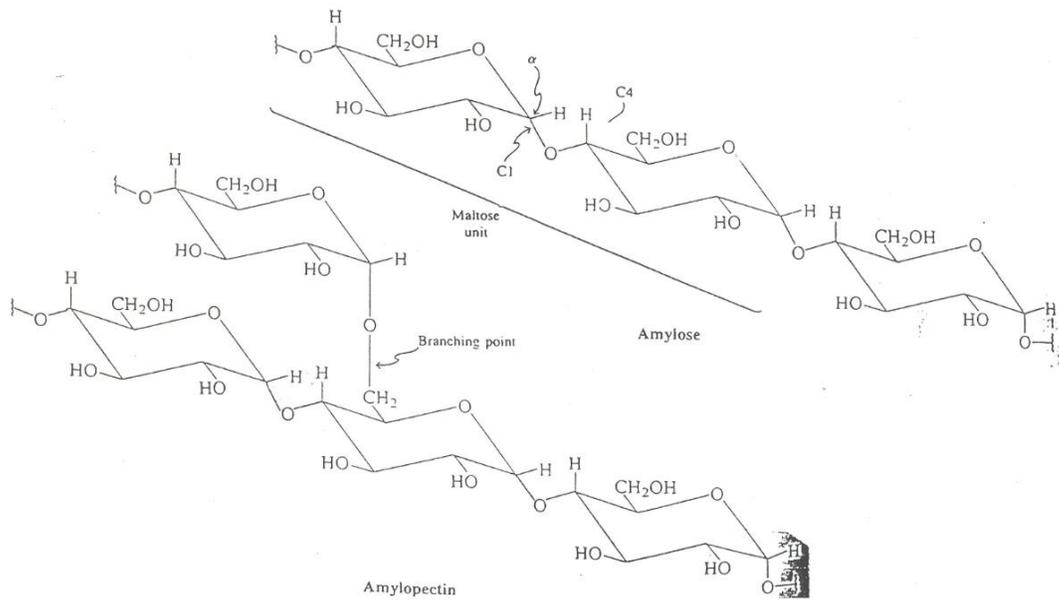


Tableau I - Variation de la composition de l'amidon natif en fonction de son origine.

Plante	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Point de gélification (°C)
Maïs standard	28	72	72-73
Maïs waxy	1	99	72-73
Amylomaïs	52-80	48-20	indéterminé
Blé	26	74	68-70
Pomme de terre	23	77	64-66
Manioc	17	83	64-66

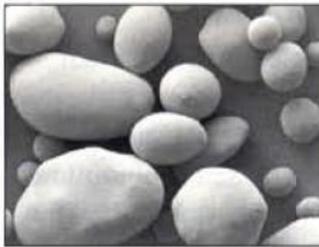


Fig 2a
SEM Potato starch granule
Particle size is 10-100 μm

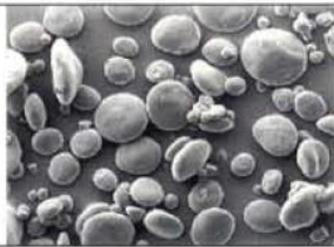


Fig 2b
SEM Wheat starch granule
Particle size is 2-45 μm

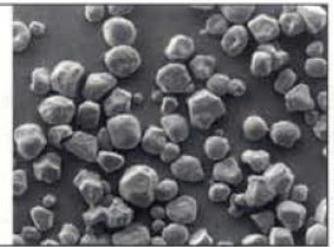


Fig 2c
SEM Corn starch granule
Particle size is 2-32 μm

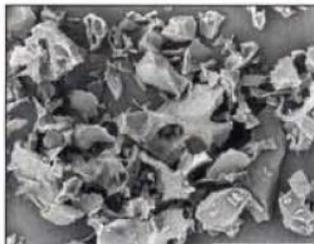


Fig 3a
SEM picture of pregelatinized starch (PGS)

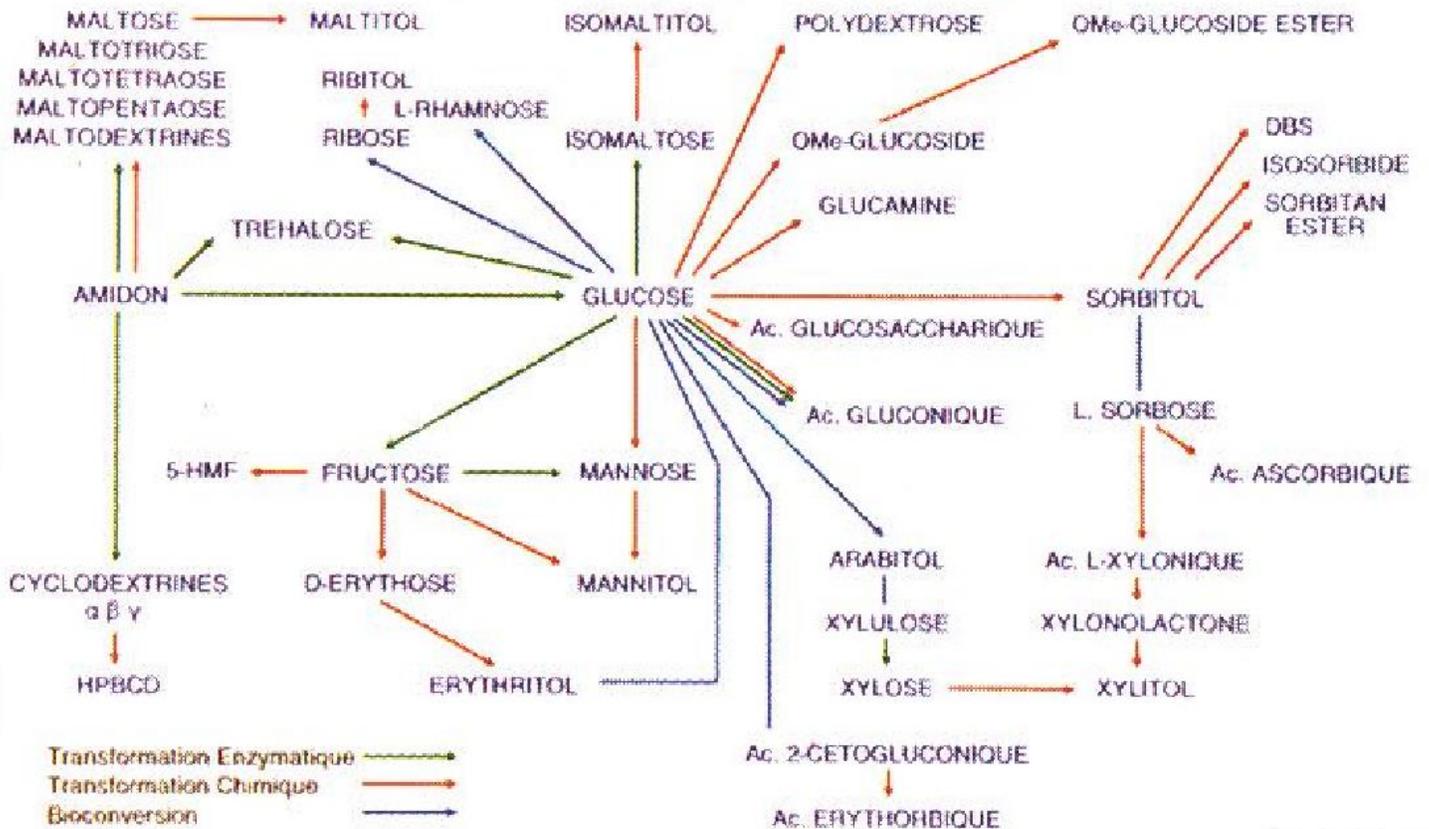


Fig 3b
SEM picture of partially pregelatinized starch (PPS)



Fig 4
SEM picture of sorbitol crystal surface

PRINCIPAUX DERIVES DE L'AMIDON ET DU GLUCOSE



R61, Ph.SIC. 95

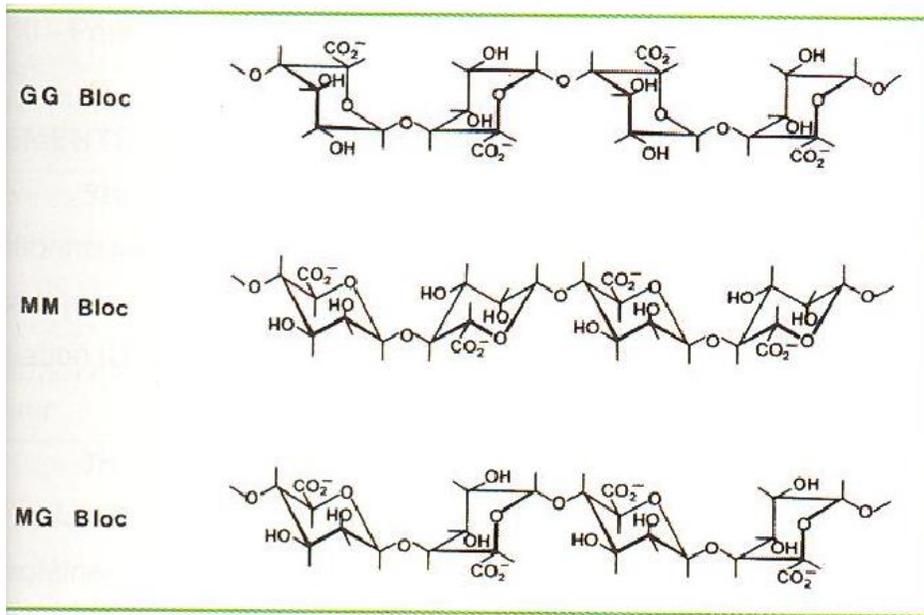
Alginates (algues brunes)

Copolymère linéaire d'acide guluronique (G) et d'acide mannuronique (M)



Tableau I - Origines et caractéristiques de quelques alginates.

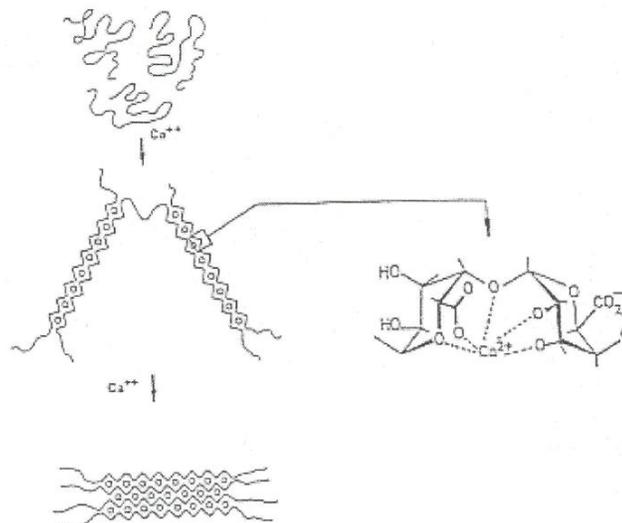
Algues brunes : espèces	Rapports M/G	Pays producteurs
<i>Laminaria hyperborea</i>	feuille thalle	États-Unis, Écosse
<i>Laminaria digitata</i>	1,44	Norvège, Chine
<i>Laminaria longicuris</i>	2,03	France, Japon
<i>Ascophyllum Nodosum</i>	1,77	Australie, Amérique du Sud
<i>Macrocystis Pyrifera</i>	1,56	
<i>Fucus Serratus</i>	1,06	



monomère acide
guluronique (G)
acide mannuronique
(M)

Alginate = épaississant
en milieu aqueux

Sel de calcium, insoluble dans les algues. Extraction par traitement acide (déplacer le calcium) puis traitement alcalin (conduit au sel de sodium, soluble dans l'eau). Précipitation dans alcool. 25 à 30 000 t/an.



Structure en boîte d'œufs des alginates en présence de Ca^{2+}

Carraghénanes et agarose (algues rouges)

Tableau II - Origines des carraghénanes.

Type de polysaccharides	Additif alimentaire	Algues rouges : Espèces	Pays producteurs
κ-carraghénane	E 407	<i>Girgatina Pistillata</i>	États-Unis, Canada
		<i>Hypnea</i>	
ι-carraghénane	E 407	<i>Soleria</i>	France (Bretagne)
		<i>Girgatina</i>	Péninsule ibérique
		<i>Chondrus</i>	
Agar	E 406	<i>Euchemia cottonii</i>	Philippines
		<i>Euchemia spinosum</i>	Indonésie
Agar	E 406	<i>Gelidium</i>	Japon
		<i>Gracilaria</i>	Portugal Espagne Amérique du Sud

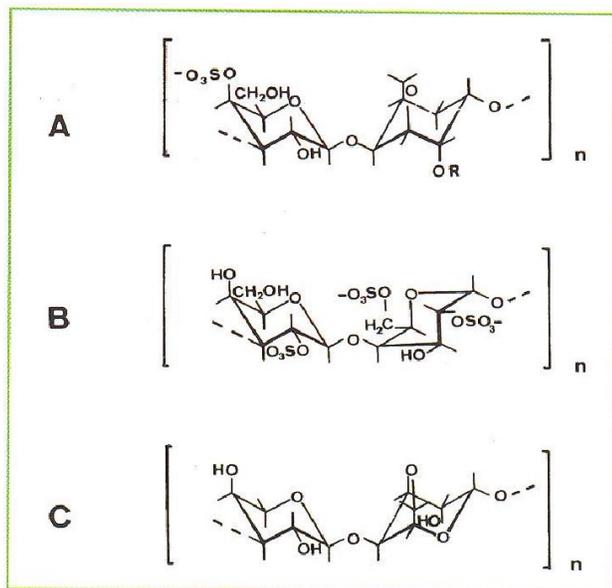
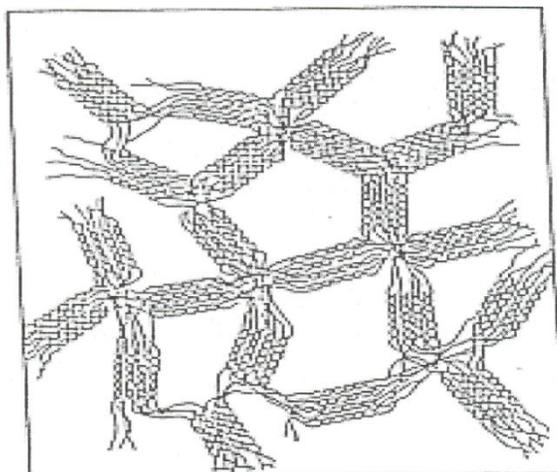


Tableau III - Caractéristiques des carraghénanes en milieu aqueux.

	κ-carraghénane	ι-carraghénane	λ-carraghénane
Effet du cation	Forme des gels Sélectivité ionique importante pour les ions monovalents	Faible sélectivité ionique avec les ions monovalents mais gel plus fort avec Ca ²⁺	Ne forme pas de gel
Qualité du gel	Gel rigide et cassant avec synérèse Gel thermoréversible	Gel élastique Gel thermoréversible	Ne forme pas de gel
Stabilité à la congélation/décongélation	Non	Stable	Non



Structure de l'agarose

Chitine / Chitosane

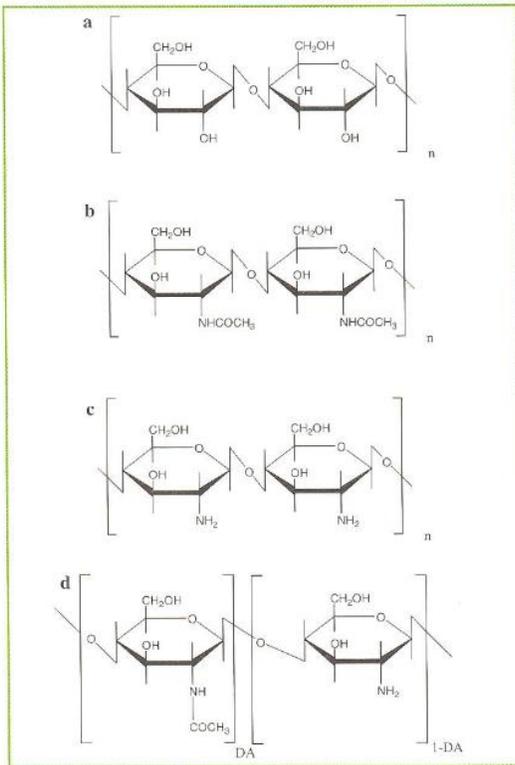


Figure 1 - Structure chimique :
a) de la cellulose ; b) de la chitine parfaite ; c) du chitosane parfait ;
d) réelle des chitines et chitosanes (DA est le degré d'acétylation).

Tableau I - Les principales sources de chitine.

SOURCES	SITES DE PRÉSENCE	TENEUR EN CHITINE (%)
CHAMPIGNONS Ascomycètes Basidiomycètes Phycomycètes	Paroi cellulaire Mycélium Tige Spore	2,9 - 20,1(*) (*) par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire
ALGUES Chlorophycées Diatomées marines	Paroi cellulaire	Faible
CNIDAIRES Anthozoaires Hydrozoaires	Capsule d'œufs Membranes internes et médianes	3 - 30
BRACHIOPODES Articulés Inarticulés	Cuticules Cuticules et coquilles	4 - 29
ANNELIDES Polychètes	Soies	0,2 - 38
MOLLUSQUES Polyplacophores Gastéropodes Céphalopodes Lamellibranches	Coquille et dents Coquille, dents et plaque stomacale Coquille, plume et dents Coquille	6 - 40
ARTHROPODES Crustacés Insectes Arachnides	Exosquelette, membrane entre les segments, cuticule	2 - 72 (#) (#) par rapport à la masse organique sèche de cuticule
POGONOPHORES	Tubes	33

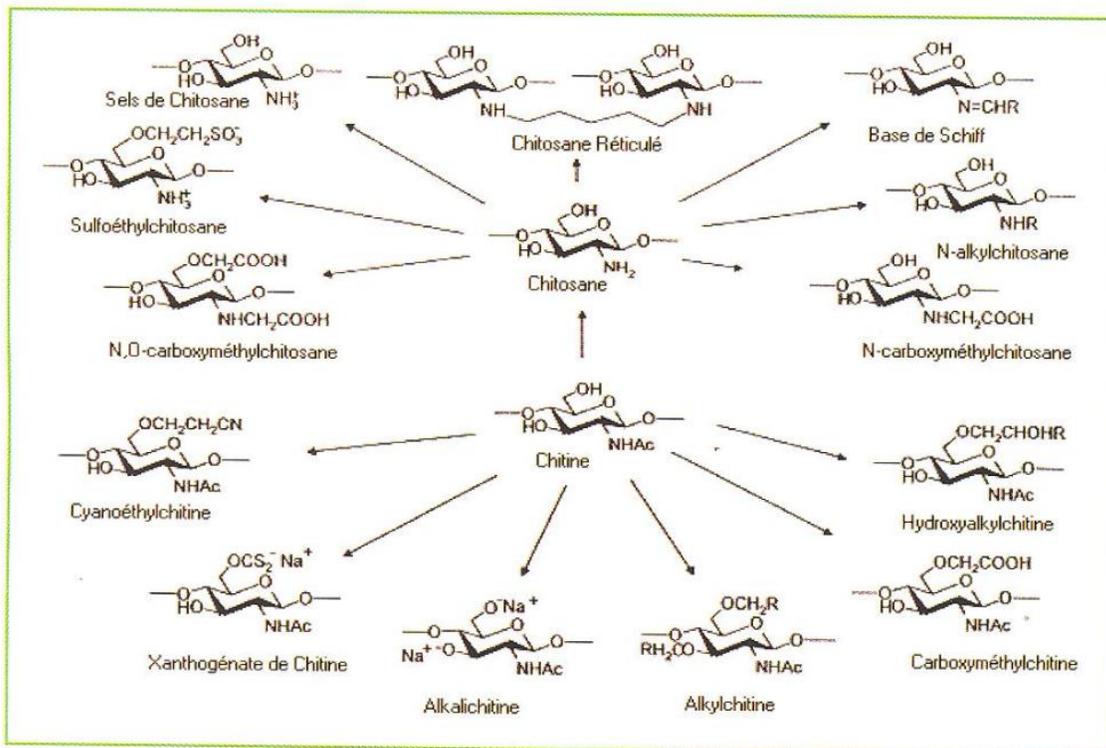


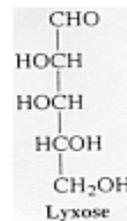
Figure 3 - Dérivés chimiques de la chitine et du chitosane (d'après M.G. Peter, 1995).

Tableau II - Propriétés de la chitine et du chitosane et leurs principales applications.

PROPRIÉTÉS	DOMAINES D'APPLICATION	APPLICATIONS
<p>Propriétés chimiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polyamine linéaire • Réactivité des groupements amino • Réactivité des groupements hydroxyle <p>Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polymère cationique • Forte densité de charge • Excellent flocculant • Adhésion à des surfaces chargées négativement <p>Propriétés Biologiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biocompatibilité <ul style="list-style-type: none"> - non toxique - biodégradable • Bioactivité <ul style="list-style-type: none"> - accélère la cicatrisation des plaies - réduit le niveau de cholestérol - stimule le système immunitaire <p>Propriétés chélatantes</p> <p>Propriétés filmogènes</p> <p>Propriétés de rétention d'eau</p> <p>Propriétés antifongiques</p>	AGRICULTURE	Enrobage des semences Alimentation des volailles Fertilisant
	ALIMENTAIRE	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant...) Clarification des boissons
	BIOMÉDICAL	Agent hémostatique, bactéricide, spermicide Anticoagulant Vaisseaux sanguins artificiels Gel dentaire Lentille cristalline (ophtalmologie) Membrane pour dialyse Capsules pour le relargage des médicaments Réduction du taux de cholestérol Peaux artificielles Pansements Accélération de la cicatrisation des blessures Fils de suture chirurgicaux biorésorbables
	COSMÉTIQUE	Agent de liaison dans les crèmes Émulsifiant Humidifiant Soins capillaires
	ENVIRONNEMENT (Traitement des eaux usées et des déchets)	Purification des eaux par floculation Formation de complexes avec les métaux
	AUTRES	
		Acoustique Biotechnologie Industrie papetière Textile Photographie

Questions sur les carbohydrates :

1/ A quel groupe de sucre appartient le lyxose de formule développée :



2/ Représentez le (R)-(+)-2,3-dihydroxypropanal en faisant apparaître la structure tétraédrique du carbone central et retrouvez sa configuration absolue.

3/ Attribuez la configuration (R, ou S) des carbones asymétriques dans le D-(-)-Lyxose et dessinez sa structure en représentation de Fisher. L'énantiomère de la molécule précédente est appelé L-(+)-Lyxose, dessinez-le.

4/ Pour chacun des sucres suivants dessinez toutes les structures plausibles selon Haworth. Indiquez s'il s'agit de structures furanose ou pyranose, et s'il s'agit d'anomères α ou β . A. (-)-Treose, B. (-)-Allose, C. (-)-Ribulose, D. (+)-Sorbose.

5/ Est-ce-que la dégradation par le HIO_4 peut permettre de distinguer le D-glucose du D-mannose ? Même question pour le D-erythrose et le D-erythrulose.

6/ Quels sont les produits de la réaction des sucres suivants avec (i) HNO_3 , H_2O , 60°C , (ii) NaBH_4 , CH_3OH . A. D-(-)-Threose, B. (D)-(+)-Xylose.

7/ Dessinez la structure du methyl α -D-arabinofuranoside.

8/ Dessinez la structure du β -D-galactopyranose pentaacétate et donner les réactifs permettant de l'obtenir.

9/ Donnez les deux étapes nécessaires pour allonger d'un carbone la chaîne du D-(+)-Xylose. Quels sont les produits obtenus ? Le mélange obtenu est-il actif optiquement ?

10/ Donnez une méthode de modification chimique de la cellulose permettant de la rendre soluble dans l'eau.

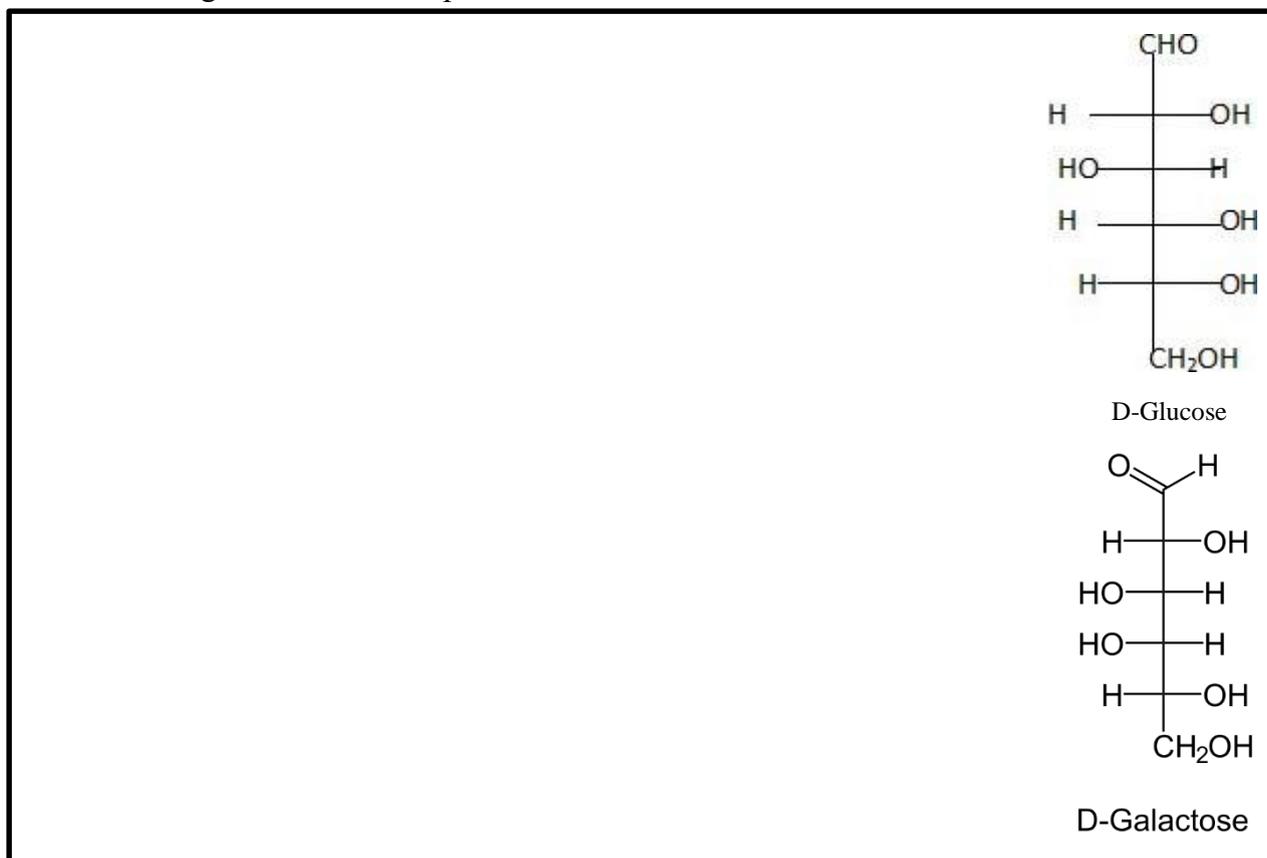
11/ Expliquez comment il est possible de greffer des celluloses par des greffons vinyliques. Quels peuvent être les intérêts de cette modification chimique ? Donnez deux moyens d'activer la cellulose en vue d'un greffage.

13/ Où trouve t'on de l'amylose et de l'amylopectine ? Quelle est la principale différence entre ces deux constituants.

14/ Donner le nom et les caractéristiques chimiques des principaux constituants du bois.

Partie 3 (7 points) - Partie de Hervé Cottet. Répondre directement sur la feuille.

(a) Le mélibiose est un dissaccharide α -D[1-6]-galactopyranosyl- α -D-glucopyranose que l'on trouve dans les grains de café et la pomme. Dessiner sa structure selon Haworth ET en forme chaise.



(b) Le mélibiose est-il un sucre réducteur ? Pourquoi ?

(c) Quel test permet de vérifier expérimentalement si un sucre est réducteur (vous donnerez la réaction chimique) ?